

**DISHWASHER DETERGENT PORTION**

**Patent number:** WO0129172  
**Publication date:** 2001-04-26  
**Inventor:** NITSCHKE GABRIELE; GIESEN BRIGITTE; ZAIKA  
DAGMAR  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C11D17/04  
- **european:** C11D3/37, C11D17/04B2  
**Application number:** WO2000EP10039 20001012  
**Priority number(s):** DE19991050925 19991021

**Also published as:**

DE19950925 (A1)

**Cited documents:**

CA1112534

EP0507404

US4115292

EP0160254

US5534178

more &gt;&gt;

**Abstract of WO0129172**

The invention relates to a portion of low-water-content detergent, in particular a dishwasher detergent, comprising one or several compositions of at least one water-soluble polymer material and at least one rinsing preparation which is entirely or partially surrounded by said water-soluble polymer material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Best Available Copy**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. April 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/29172 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: C11D 17/04

Strasse 14, 40822 Mettmann (DE). NITSCHKE,  
Gabriele; Steinstrasse 6, 40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10039

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Oktober 2000 (12.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ,  
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, TR,  
UA, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 50 925.5 21. Oktober 1999 (21.10.1999) DE

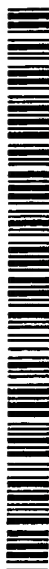
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-  
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse  
67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: GIESEN, Brigitte; Torfbruchstrasse 83a,  
40625 Düsseldorf (DE). ZAIKA, Dagmar; Metzkausener



WO 01/29172 A1

(54) Title: DISHWASHER DETERGENT PORTION

(54) Bezeichnung: GESCHIRRSPÜLMITTEL-PORZION

(57) Abstract: The invention relates to a portion of low-water-content detergent, in particular a dishwasher detergent, comprising one or several compositions of at least one water-soluble polymer material and at least one rinsing preparation which is entirely or partially surrounded by said water-soluble polymer material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Portion eines wasserarmen Reinigungsmittels, insbesondere eines Geschirrspülmittels, aus einer oder mehreren Umfassung(en) aus wenigstens einem wasserlöslichen Polymer-Material und wenigstens einer von dem wenigstens einen wasserlöslichen Polymer-Material teilweise oder vollständig umgebenen spülaktiven Zubereitung.

### „Geschirrspülmittel-Portion“

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Geschirrspülmittel-Portion mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material und wenigstens einer spülaktiven Zubereitung.

Wasch- und Reinigungsmittel in Einzeldosis-Mengen sind aus dem Stand der Technik bekannt. So offenbart die ältere Patentanmeldung DE 198 31 703 eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie für die Verwendung in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Zubereitung Teilchengrößen von  $> 800 \mu\text{m}$  aufweisen. Weiter beschreibt die ältere Patentanmeldung DE 199 09 271 die Herstellung mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmittel-Formkörper für die Verwendung beim maschinellen Waschen oder Spülen, wobei die Formkörper hinsichtlich der Aktivsubstanz-Gehalte so dimensioniert sind, daß die wasch- oder spülaktiven Zubereitungen für genau einen Wasch- oder Spülgang in der Maschine ausreichen.

Geschirrspülmittel für den Gebrauch beim Spülen im Waschbecken bzw. in einer Spülschüssel wurden im Stand der Technik in flüssiger, regelmäßig in mit verschließbaren Ausgießern oder Dosieröffnungen versehenen Flaschen oder Behältern abgefüllter Form bereitgestellt. Vorteil derartiger Formen der Abfüllung war, daß der Verbraucher das Geschirrspülmittel frei dosieren, gegebenenfalls auch nach Bedarf und Gefühl nachdosieren konnte. Nachteil derartiger Formen der Abfüllung war jedoch, daß ein genaues Dosieren des Geschirrspülmittels eine gewisse Erfahrung erforderte und das Mittel häufig unter- oder überdosiert wurde. Ersteres erforderte regelmäßig ein Nachdosieren von Geschirrspülmittel während des Spülvorgangs, was wieder mit der Gefahr des Überdosierens verbunden war, während letzteres aus ökologischen und ökonomischen Gründen generell unerwünscht war und ist. Ein weiterer Nachteil bestand darin, daß in den Ausgießern oder Dosieröffnungen häufig Reste des Geschirrspülmittels zurückblieben, die entweder an der Außenseite der Flaschen oder Behälter herabliefen und uner-

wünschte Rückstände an den Flaschen oder Behältern oder auf den Abstellflächen zurückließen oder die Ausgießer oder Dosieröffnungen verstopften.

Ein weiterer Nachteil der in den herkömmlichen Abpackungen bereitgestellten Geschirrspülmittel bestand darin, daß diese nach den Wünschen der Verbraucher homogen, insbesondere klar zu sein hatten. Dieses durch die Verbrauchsgewohnheiten vorgegebene Erfordernis hatte zur Folge, daß Komponenten nicht in derartige Mittel eingearbeitet werden konnten, die nicht gleichmäßig in dem fertig konfektionierten Geschirrspülmittel verteilt waren oder sich im Laufe der Lagerung oder während der Zeit des Stehenlassens der angebrochenen Flasche oder des angebrochenen Behälters absetzten.

Ein weiteres Problem herkömmlicher Geschirrspülmittel bestand darin, daß keine Komponenten eingearbeitet werden konnten, deren Stabilität bei der Lagerung durch andere Komponenten des Geschirrspülmittels beeinträchtigt wird. Dies war beispielsweise der Grund dafür, daß während des Spülvorgangs wirksame Enzyme nicht in Geschirrspülmittel, insbesondere nicht in solche für das Spülen von Geschirr mit der Hand, eingearbeitet werden konnten, da im wäßrigem Milieu üblicher Geschirrspülmittel Probleme mit der Stabilität der Enzyme auftraten.

Eine Aufgabe der Erfindung war also, die oben angegebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, Geschirrspülmittel in für den Gebrauch für einen Spülgang fertigen Portionen bereitzustellen. Es war eine weitere Aufgabe der Erfindung, Geschirrspülmittel bereitzustellen, die Komponenten umfassen können, die sich üblicherweise nicht homogen in Handgeschirrspülmitteln verteilen lassen, ohne daß sie ausfallen, sich absetzen oder sich in sonstiger Weise abscheiden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, Geschirrspülmittel für das Spülen von Geschirr mit der Hand bereitzustellen, die Komponenten umfassen können, die in üblichen Geschirrspülmitteln in Gegenwart einzelner, normalerweise in solchen Mitteln enthaltener Komponenten nicht stabil sind.

Überraschend wurde nun gefunden, daß wasserarme Geschirrspülmittel, insbesondere solche für das Spülen von Geschirr mit der Hand, wirtschaftlich in Portionen abgepackt werden können, die eine Geschirrspülmittel-Zubereitung in einer für einen Spülgang ausreichend dosierten Menge enthalten, die gegebenenfalls Komponenten in einer Geschirrspülmittel-Portion enthalten können, deren homogene Verteilung in einer großen Menge desselben Mittels in einer Flasche oder in einem Behälter für eine längere Zeit der Lagerung im Stand der Technik nicht möglich war, und die gegebenenfalls Komponenten enthalten, deren Stabilität in Gegenwart anderer Komponenten des Mittels gering oder zumindest unzureichend war.

Die Erfindung betrifft eine Portion eines wasserarmen Reinigungsmittels aus einer oder mehreren Umfassung(en) aus wenigstens einem wasserlöslichen Polymer-Material und wenigstens einer von dem wenigstens einen wasserlöslichen Polymer-Material teilweise oder vollständig umgebenen spülaktiven Zubereitung. Das Reinigungsmittel ist vorzugsweise ein Reinigungsmittel zum Reinigen harter Oberflächen, weiter bevorzugt zum manuellen Reinigen harter Oberflächen, am meisten bevorzugt ein Geschirrspülmittel in Form von Portionen.

Unter dem Begriff „Geschirrspülmittel-Portion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Vorgang des Reinigens von Geschirr ausreichende Menge eines Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die vorliegenden Reinigungsmittel-Portionen bzw. Geschirrspülmittel-Portionen bei manuellen Reinigungsvorgängen von Geschirr eingesetzt. Unter dem Begriff „Geschirrspülmittel-Teilportion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Geschirrspülmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Geschirrspülmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Geschirrspülmittel-Teilportionen derselben Geschirrspülmittel-Portion

vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen oder auch gleichzeitig mit anderen Geschirrspülmittel-Teilportionen derselben Geschirrspülmittel-Portion in die Spülflotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Geschirrspülmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Geschirrspülmittel-Teilportion derselben Geschirrspülmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Geschirrspülmittel-Teilportionen derselben Geschirrspülmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche spülaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Geschirrspülmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer spülaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer spülaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur spülaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, spülaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Geschirrspülmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der spülaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der spülaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Geschirrspülmittel-Teilportionen im Reinigungsvorgang zu erfüllen haben. Die Teilportionen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt die von gleichen oder verschiedenen waserlöslichen Materialien umfaßten ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten oder sogar höheren (vierten, fünften usw.) abgemessenen Mengen einer oder mehrerer spülaktiver Zubereitung(en), die zu einer Reinigungs- bzw. Geschirrspülmittel-Portion gemäß der Erfindung kombiniert sind.

Unter dem Begriff „spülaktive Zubereitung“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Vorgang des Reinigens von Geschirr relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Be-

schreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Enzyme, spezielle Polymere, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Es werden unter dem Begriff „spülaktive Zubereitungen“ jedoch auch Reinigungshilfsmittel verstanden. Beispiele für diese sind Lösungsmittel, Lösungsvermittler, UV-Stabilisatoren, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederschmutzung von harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als spülaktive Zubereitungen betrachtet.

Gemäß der Erfindung enthält die Reinigungsmittel-Portion bzw. Geschirrspülmittel-Portion eine oder mehrere Umfassung(en) aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien), die die mindestens eine spülaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umfaßt/umfassen. Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Geschirrspülmittel-Portion eine Umfassung aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien) enthält oder daß mehrere Umfassungen enthalten sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das Vorhandensein einer Umfassung bevorzugt, was Vorteile bei der Materialwahl und auch im Hinblick auf das Erfordernis bringt, daß sich das wasserlösliche Polymermaterial rückstandsfrei in der Reinigungsflotte bzw. Spülflotte lösen muß. Die Umfassung(en) kann/können aus einem einzigen wasserlöslichen Polymer-Material oder kann/können aus mehreren verschiedenen Polymer-Materialien gebildet sein. Die Verwendung mehrerer Polymer-Materialien ist grundsätzlich möglich. Im Hinblick auf die vorliegende Aufgabenstellung ist erfindungsgemäß die Verwendung eines einzigen Polymer-Materials besonders bevorzugt, worauf nachfolgend besonders eingegangen wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das die mindestens eine spülaktive Zubereitung teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig oder räumlich ausgebildetes Teil verstanden, das mindestens eine spülaktive Zube-

reitung teilweise oder vollständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen oder mit den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen selbst befüllt wurden.

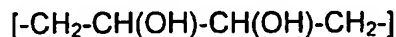
Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

Als wasserlösliche Polymer-Materialien kommen grundsätzlich alle Polymer-Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an spülaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und Mischungen der genannten Materialien zugehören.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs





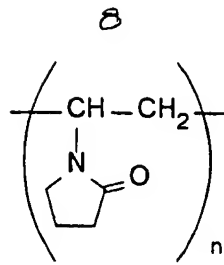
enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten ("acetalisierter PVAL").

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

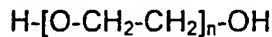
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung „SOLUBLON®“ von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Geschirrspülmittel-Portionen, deren Verpackung aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umfassungen der Reinigungs- bzw. Geschirrspülmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-

Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umfassungen aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die die Umfassung bildet, weist üblicherweise eine Dicke von 1 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepudert.

Kapseln als Umfassungen für die spülaktive(n) Zubereitung(en) der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portion werden ebenfalls nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt und können bevorzugt aus (gegebe-

nenfalls acetalisiertem) PVAL oder aus Gelatine, beispielsweise Weichgelatine oder Hartgelatine, bestehen.

Es entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) für die spülaktive(n) Zubereitung(en) eine bei einer bestimmten Temperatur wasserlösliche PVAL-Folie umfaßt/umfassen. Eine derartige Folie kann mit Vorteil durch Kleben, beispielsweise mit einem wasserlöslichen Kleber, oder durch Heißsiegeln zu Umfassungen für spülaktive Zubereitungen verarbeitet werden. Der Vorteil einer derartigen Folienumfassung liegt darin, daß sie eine im Hinblick auf die gewünschte Temperatur genau einstellbare Wasserlöslichkeit aufweist und sich bei Eingeben in die Spül- bzw. Reinigungsflotte schnell und rückstandsfrei auflöst, wobei die von der Folie umfaßte(n) spülaktive(n) Zubereitung(en) schnell in die Spül- bzw. Reinigungsflotte freigesetzt werden. Dies ist gerade beim manuellen Spülen bzw. Reinigen von Geschirr wichtig, da – im Gegensatz zum maschinellen Geschirrspülen – ein mechanisches Bewegen der Flotte nicht automatisch erfolgt, sondern vom Verbraucher bewirkt werden mußte.

In einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das wenigstens eine wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) eine oder mehrere Komponente(n) der spülaktiven Zubereitung(en) eingearbeitet. Dieses Konzept ist Gegenstand der älteren Patentanmeldung DE 199 29 098.9, gemäß der bestimmte Additive spülaktiver Zubereitungen, insbesondere einzelne Komponenten, die die Wirksamkeit der spülaktiven Zubereitung steuern oder auch deren Verbraucherakzeptanz steigern, ganz oder überwiegend in dem wasserlöslichen Polymer-Material der Umfassung physikalisch eingearbeitet vorliegen. Erfindungsgemäß können derartige Komponenten, die in das Polymermaterial der Umfassung(en) eingearbeitet vorliegen können, beispielsweise UV-Schutzsubstanzen, Farbstoffe, Duftstoffe, antibakterielle Mittel, Polymere wie beispielsweise ein Soil-Repellent-Polymer, Korrosionsinhibitoren oder Bitterstoffe (letztere können verhindern, daß Unbefugte, beispielsweise Kinder, die Umfassung(en) in den Mund nehmen) sein, ohne auf diese Beispiele beschränkt zu sein. Solange die wichtigen Eigenschaften der Umfassung wie ihre mechanische

Stabilität (auch über längere Zeit) und ihre vollständige Wasserlöslichkeit nicht nachteilig beeinträchtigt werden, kann ein oder können mehrere derartige(s) Additiv(e) in beliebiger Kombination und Menge in das Polymer-Material eingearbeitet sein. Bevorzugte Mengen liegen bei 0,1 bis 10 Gew.-% des Additivs, bezogen auf das Gesamtgewicht des Folien- oder Kapselmaterials, noch mehr bevorzugt bei 1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 3 bis 6 Gew.-%.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß als Umfassung(en) der spülaktiven Zubereitung(en) wenigstens ein Polymer-Material verwendet wird, dessen wesentliche Eigenschaften die Löslichkeit in dem zum Spülen verwendeten wäßrigen Medium umfassen, ist es ein essentielles Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die spülaktive(n) Zubereitung(en) der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portion wasserarm sind. Dabei wird unter "wasserarm" verstanden, daß die Geschirrspülmittel-Portion in allen ihren Komponenten möglichst wenig freies (und damit mit dem Material der Umfassung(en) zur Reaktion befähigtes) Wasser enthält. Bevorzugt weist/weisen die spülaktive(n) Zubereitung(en) Wassergehalte von weniger als 15 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der spülaktiven Zubereitung(en), weiter bevorzugt Wassergehalte von weniger als 10 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en) gewählt aus der Gruppe, die besteht aus anionischen, nicht-ionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, nicht-wäßrigen Trägern, Enzymen, Farbstoffen, Duftstoffen, antibakteriellen Mitteln, Polymeren und Klarspülern, wobei sich die angegebenen Mengen jeweils auf das Gesamtgewicht der spülaktiven Zubereitung(en) beziehen.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient-* (INCI-) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. Sogenannte Trivialnamen wie „Wasser“, „Honig“ oder „Meersalz“ werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem „International Cosmetic

Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17<sup>th</sup> Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U. S. A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise „Polymeric Ethers“, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise „Surfactants – Cleansing Agents“, zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls bezug genommen.

Zur Entfaltung einer guten Reinigungsleistung beim Spülen können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside enthalten. Anionische Tenside sind aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums besonders bevorzugt. Tenside der einzelnen Gruppen können als Einzel-Substanzen eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, Mischungen von Tensiden, mit Vorteil Mischungen von Tensiden aus mehreren der vorgenannten Gruppen, zu verwenden.

Anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate sowie aliphatische und aromatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, Lingninsulfonate und Alkylbenzolsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der

C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und die Halbeste sekundärer Alkohole (sekundäre Alkylsulfate, SAS) dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus spültechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Geeignete sekundäre Alkylsulfate enthalten 2- und/oder 3-Alkylsulfate sowie gegebenenfalls höhere Homologe (4-, 5-, 6-Alkylsulfate etc.), sind beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 herstellbar und sind als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhältlich, z. B. die in den US-Patentschriften 5,529,724 und H 1,665 genannten Produkte DAN<sup>®</sup> 214, ein C<sub>14</sub>-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, DAN<sup>®</sup> 216, ein C<sub>16</sub>-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, und DAN<sup>®</sup> 100, ein SAS mit 62 % 2- und 3-Alkylsulfat.

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte eines oder mehrerer Alkylenoxide, bevorzugt von Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole, beispielsweise der geradkettigen oder verzweigten Alkohole mit Kettenlängen von C<sub>7</sub> bis C<sub>21</sub> wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-bis C<sub>11</sub>- Fettalkohole mit durchschnittlich 3,5 EO oder der C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>- Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxyierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole (0,5 bis 4 Mol EO, bevorzugt 1 bis 2 Mol EO).



Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Alkylbenzolsulfonate im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Alkylbenzolsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C<sub>6-22</sub>-Alkylresten, bevorzugt C<sub>8-18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>9-14</sub>-Alkylresten, äußerst bevorzugt C<sub>10-13</sub>-Alkylresten. Sie werden als Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumsalze, wie auch als Ammoniumsalze bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze, vorzugsweise Mono-, Di- oder Triethanol- und/oder -isopropanolammoniumsalze, insbesondere Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, aber genauso als Alkylbenzolsulfonsäure zusammen mit dem entsprechenden Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallhydroxid und/oder Ammoniak bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolamin eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Geschirrspülmittel-Portionen Mono-, Di- und/oder Trialkanolammoniumalkylbenzolsulfonat, insbesondere Monoethanolammoniumalkylbenzolsulfonat, in Mengen von 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge an Alkylbenzolsulfonaten. Besonders bevorzugt ist, daß die Geschirrspülmittel-Portionen gemäß der Erfindung als Alkylbenzolsulfonate ausschließlich Mono-, Di- und/oder Trialkanolammoniumalkylbenzolsulfonat enthalten, weiter bevorzugt ausschließlich Monoethanolammoniumalkylbenzolsulfonat. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfosäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talg-säuren geeignet.

Bevorzugt werden die anionischen Tenside in Mengen zwischen 0,2 und 80 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, äußerst bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%.

Als Tensidmischungen eignen sich besonders jene aus anionischen in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder Betaintensiden, wobei die Betaintenside in diesem Zusammenhang mit der Klasse der amphoteren Tenside gleichzusetzen sind. Auch der gemeinsame zusätzliche Einsatz von nichtionischen Tensiden und Betaintensiden im Gemisch kann für viele Anwendungen vorteilhaft sein.

Nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Alkoxylate sein, wie Polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Alkylphenolpolyglykoether, endgruppenverschlossene Polyglykoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester sein. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykoether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glycotenside, wie Alkylpolyglycoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglucoside.

Vorzugsweise werden als nichtionische Tenside Alkoholalkoxylate, d. h. alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder – bevorzugt in 2-Stellung – methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischun-

gen aus diesen, sowie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol ist oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten Alkylkettenlängen zwischen C<sub>8</sub> und C<sub>18</sub> ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist. Mit Vorteil einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Besonders bevorzugt verwendet man die Alkylpolyglycoside, insbesondere Alkylpolyglucoside, in Mengen zwischen 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 8,0 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 1,0 bis 6,0 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxyden gehören Alkylaminoxyde, insbesondere Alkyldimethylaminoxyde, Alkylamidoaminoxyde und Alkoxyalkylaminoxyde. Bevorzugte Aminoxyde genügen der Formel  $R^1R^2R^3N^+-O^-$ , in der  $R^1$  ein gesättigter oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest ist, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxyden über eine Carbonylamidoalkylengruppe  $-CO-NH-(CH_2)_z-$  und in den Alkoxyalkylaminoxyden über eine Oxaalkylengruppe  $-O-(CH_2)_z-$  an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10 steht, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, und  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls hydroxysubstituierter  $C_{1-4}$ -Alkylrest wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxyde sind die folgenden gemäß *INC* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramido-



propylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Bevorzugte(s) Aminoxid(e) ist/sind beispielsweise Cocamine Oxide (N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid), Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide (N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid) und/oder Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid), insbesondere Cocamidopropylamine Oxide.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



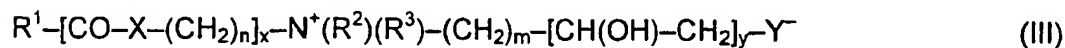
in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bevorzugt werden nichtionische Tenside insgesamt in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 bis 35 Gew.-% und äußerst bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Zu den zwitterionischen Tensiden oder amphoteren Tensiden, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen die Betaine und die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) genauso wie die alkylsubstituierten Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids), insbesondere die Aminopropionate, die acylierten Aminosäuren und die Biotenside. Ein bevorzugter Inhaltsstoff ist Betain, insbesondere Alkylamidobetain.

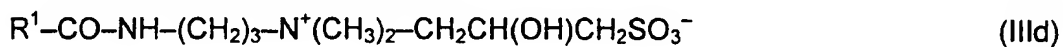
Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise der Formel (III),



- in der  $R^1$  ein gesättigter oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest ist, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest,
- X NH,  $NR^4$  mit dem  $C_{1-4}$ -Alkylrest  $R^4$ , O oder S ist,
- n eine Zahl von 1 bis 10 ist, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
- x 0 oder 1 ist, vorzugsweise 1,
- $R^2, R^3$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls hydroxysubstituierter  $C_{1-4}$ -Alkylrest wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest, sind,
- m eine Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 1, 2 oder 3,
- y 0 oder 1 ist und
- Y  $COO$ ,  $SO_3$ ,  $OPO(OR^5)O$  oder  $P(O)(OR^5)O$  ist, wobei  $R^5$  ein Wasserstoffatom H oder ein  $C_{1-4}$ -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel (I) mit einer Carboxylatgruppe ( $Y^- = COO^-$ ), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (IIIa), die Alkylamidobetaine der Formel (IIIb), die Sulfobetaine der Formel (IIIc) und die Amidosulfobetaine der Formel (IIId),



in denen  $R^1$  die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) hat.

Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formeln (IIIa) und (IIIb), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (IIIb).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypentyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

Bevorzugt werden diese Amphotenside in Mengen zwischen 0,1 und 14,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Geschirrspülmittel-Portion als Tensidmischung (a) 0,2 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, äußerst bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, eines oder mehrerer anionischer Tenside, vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat(e) und/oder Fettalkoholethersulfat(e), (b) 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-% und äußerst be-



vorzugt 10 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer nichtionischer Tenside, vorzugsweise Alkoholalkoxylat(e), Alkylpolyglykosid(e) und/oder Aminoxyd(e), insbesondere Alkoholalkoxylat(e) oder Kombinationen von Alkoholalkoxylat(en) mit Alkylpolyglykosid(en) und/oder Aminoxyd(en), und (c) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, eines oder mehrerer Betaintenside, vorzugsweise Alkylamidobetaine.

Zusätzlich zu oder anstelle von dem erfindungsgemäßen Wassergehalt von vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der spülaktiven Zubereitung(en), und insbesondere weniger als 10 Gew.-% enthält/enthalten die spülaktive(n) Zubereitung(en) bevorzugt einen oder mehrere nichtwäßrige(n) Träger. Vorzugsweise ist/sind der/die nichtwäßrige(n) Träger wasserlöslich bzw. wassermischbar und ist mindestens ein, insbesondere jeder, nichtwäßrige(r) Träger bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig.

Der/die nichtwäßrige(n) Träger dient/dienen (i) als Füllkomponente zum Auffüllen der übrigen Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en) auf die gewünschte Portionsmenge, (ii) zur Steuerung der Fließfähigkeit bzw. des Fließverhaltens, insbesondere der Viskosität, der spülaktiven Zubereitung(en), (iii) zur Steuerung der Löslichkeit bzw. Löslichkeitsverhaltens, insbesondere der Lösegeschwindigkeit, der spülaktiven Zubereitung(en) in wäßrigen Medien und/oder (iv) als Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler (Hydrotropikum) für übrige Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en).

Geeignete nichtwäßrige Träger sind beispielsweise Lösungsmittel und Polyalkylenglykole. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre werden unter Polyalkylenglykolen die Tetramere und höhere Vertreter verstanden, während die Di- und Trimere erfindungsgemäß zu den Lösungsmitteln gehören.

Bevorzugte Lösungsmittel enthalten eine oder mehrere Hydroxygruppen "OH", eine oder mehrere Estergruppen "CO-O-C" und/oder eine oder mehrere Ethergruppen "C-O-C", vorzugsweise eine oder mehrere Hydroxygruppen oder eine oder mehrere Hydroxygruppen und eine oder mehrere Ethergruppen.

Insbesondere werden Lösungsmittel im Rahmen der erfindungsgemäßen nicht-wäßrigen Trägerkomponente als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder Kältestabilisator eingesetzt. Sie wirken lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside sowie Parfüm/Duftstoff und Farbstoff und tragen so zu deren Einarbeitung bei, verhindern die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und haben Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kälteertrübungs- und Klarpunkt.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C<sub>2-15</sub>-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und ggf. einer oder mehreren Etherfunktionen C—O—C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen, wobei ohne Unterbrechung durch eine Etherfunktion nicht mehr als 8, vorzugsweise nicht mehr als 6, insbesondere nicht mehr als 4, Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

Dazu gehören die – gegebenenfalls einseitig mit einem C<sub>1-6</sub>-Alkanol veretherten – C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykole und Poly-C<sub>2-3</sub>-alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül, insbesondere 1,2-Propylenglykol, wie auch die C<sub>1-6</sub>-Alkohole, vorzugsweise Ethanol, *n*-Propanol oder *iso*-Propanol (2-Propanol), insbesondere Ethanol, sowie Glycerin.

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxyethanol, Butoxypropanol, *n*-Butyl Alcohol, *t*-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol (Ethylenglykol), Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxyethanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-2-Buteth-3, Pro-

panediol, Propyl Alcohol (*n*-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind weiterhin die mit aliphatischen C<sub>1-6</sub>- oder aromatischen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *tert*-Butanol oder Phenol, veretherten oder mit Carbonsäuren, z.B. Essig- oder Kohlensäure, veresterten monomeren oder homo- oder heteropolymeren, insbesondere monomeren sowie homodi- und -trimeren, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenglykole, beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Dowanol*<sup>®</sup> von der Fa. *Dow Chemical* sowie die unter den Handelsnamen *Arcosolv*<sup>®</sup> und *Arconate*<sup>®</sup> von der Fa. *Arco Chemical* vertriebenen und nachfolgend mit ihrem *INCI*-Namen bezeichneten Produkte, z.B. Butoxydiglycol (*Dowanol*<sup>®</sup> DB), Methoxydiglycol (*Dowanol*<sup>®</sup> DM), PPG-2 Methyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*<sup>®</sup> DPMA), PPG-2 Butyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> DPnB), PPG-2 Propyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> DPnP), Butoxyethanol (*Dowanol*<sup>®</sup> EB), Phenoxyethanol (*Dowanol*<sup>®</sup> EPh), Methoxyisopropanol (*Dowanol*<sup>®</sup> PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*<sup>®</sup> PMA), Butoxyisopropanol (*Dowanol*<sup>®</sup> PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> PnP), Phenoxyisopropanol (*Dowanol*<sup>®</sup> PPh), PPG-3 Methyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> TPM) und PPG-3 Butyl Ether (*Dowanol*<sup>®</sup> TPnB) sowie Ethoxyisopropanol (*Arcosolv*<sup>®</sup> PE), *tert*-Butoxyisopropanol (*Arcosolv*<sup>®</sup> PTB), PPG-2 *tert*-Butyl Ether (*Arcosolv*<sup>®</sup> DPTB) und Propylencarbonat (*Arconate*<sup>®</sup> PC), insbesondere Butoxyisopropanol (*Dowanol*<sup>®</sup> PnB).

Lösungsmittel werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Polyalkylenglykole (Polyglykole, Polyglykoether; *INCI* Chemical Class: Polymeric Ethers) sind bekannte, überwiegend lineare, z.T. aber auch verzweigte Polyether, bei denen es sich um Polymere mit endständigen Hydroxy-Gruppen handelt. Die Polyalkylenglykole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d.h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen.

Bevorzugte Polyalkylenglykole sind bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig und weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt von nicht über 20 °C, insbesondere nicht über 15 °C, besonders bevorzugt nicht über 10 °C und äußerst bevorzugt nicht über 5 °C oder sogar nicht einmal über 0 °C, auf. Unter dem Schmelzpunkt wird hierbei die Temperatur am Übergangspunkt vom festen in den flüssigen Zustand verstanden. Der Schmelzpunkt eines bestimmten Polyalkylenglykols ist – soweit nachfolgend nicht genannt – meist literaturbekannt oder routinemäßig nach einer der üblichen Methoden zur Schmelzpunktsbestimmung zu ermitteln.

Die Molmassen der Polyalkylenglykole liegen vorzugsweise im Bereich von 200 bis 5.000, insbesondere von 300 bis 4.000, besonders bevorzugt von 400 bis 3.000 und äußerst bevorzugt von 500 bis 2.000. Bei den nachfolgend beschriebenen verschiedenen Polyalkylenglykolen können bestimmte Bereiche nochmals besonders vorteilhaft sein.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{R}-\text{O})_n-\text{H}$ , in der R für  $(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$  und/oder für  $(\text{CH}_2)_4$  und  $n$  für Werte bzw. Mittelwerte von 4 bis etwa 100 stehen und die durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran herstellbar sind. Es sind dies im einzelnen die Polyethylenglykole mit  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ , die Polypropylenglykole mit  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , die Polytetrahydrofurane mit  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$  und die Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyethylenglykole (PEG) mit einer mittleren relativen Molmasse von bis zu etwa 4.000. PEG mit Molmassen oberhalb von 4.000 sind schließlich sämtlich nicht mehr flüssig und daher erfindungsgemäß weniger geeignet. Äußerst bevorzugt betragen die Molmassen der Polyethylenglykole nicht nur nicht mehr als 2.000 sondern sogar nur bis zu 1.500, insbesondere nur bis zu 1.000 oder sogar nur bis zu 800, beispielsweise 400 oder 600. Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Po-

lyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Gemäß *INCI*-Nomenklatur wird das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen und folgt direkt auf den Bindestrich eine Zahl, die der Zahl  $n$  in der obigen allgemeinen Formel entspricht. Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole sind beispielsweise PEG 200/PEG-4, PEG 300/PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG 400, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG 600, PEG-14, PEG-16, PEG 800/PEG-18, PEG-20, PEG 1000, PEG 1200, PEG 1500/PEG-32, PEG-40, PEG 2000, PEG-55, PEG-60, PEG 3000, PEG 3350/PEG-75 und PEG 4000/PEG-90, wobei die Bezeichnungen gemäß den beiden Nomenklaturen für einander entsprechende Polyethylenglykole durch das Zeichen "/" getrennt nebeneinander gestellt sind. Die kommerziell erhältlichen Polyethylenglykole sind beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® (*Union Carbide*), Emkapol® und Renex® PEG (*ICI*), Lipoxol® (*DEA*), Polyglykol® E (*Dow*), Pluracol® E, Pluriol® E und Lutrol® E (*BASF*) sowie Polydiol (*Cognis*) verfügbar. Auch die Firma *Clariant* vertreibt Polyethylenglykole. Bezugsquellen für die auch als kosmetische Inhaltsstoffe dienenden gemäß *INCI* bezeichneten Polyethylenglykole sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* zu entnehmen.

Polypropylenglykole (PPG) sind über einen breiten Molmassenbereich von von 250 (PPG-4) bis 4.000 (PPG-69) klare, nahezu farblose Flüssigkeiten, für deren Bezeichnung die zuvor beschriebene *INCI*-Nomenklatur analog verwendet wird. So werden die Polypropylenglykole der obigen allgemeinen Formel mit Werten  $n$  von 5 bzw. 6 als PEG-5 bzw. PEG-6 bezeichnet. Die niedermolekulare Polypropylenglykole sind mit Wasser mischbar, während die höhermolekularen Vertreter weniger wasserlöslich sind. Kommerziell erhältlich sind beispielsweise die gemäß *INCI* bezeichneten Polypropylenglykole PPG-7, PPG-9, PPG-12, PPG-13, PPG-15, PPG-17, PPG-20, PPG-26, PPG-30, PPG-33, PPG-34, PPG-51 und PPG-69. Bezugsquellen sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* zu entnehmen.

Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um statistische Copolymere und insbesondere um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid, Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, Propylenoxid und Tetrahydrofuran oder Ethylenoxid,

Propylenoxid und Tetrahydrofuran, bevorzugt aus Ethylen- und Propylenoxid, besonders bevorzugt um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid. Die Molmassen der Copolymere betragen äußerst bevorzugt nicht nur wie zuvor genannt mindestens 500 sondern sogar mindestens etwa 1.000.

Erfindungsgemäß bevorzugte statistische Copolymere aus *a* Ethylen- und *b* Propylenoxideinheiten sind beispielsweise folgende gemäß *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* als PEG/PPG-*a/b* bezeichnete Copolymere (Molmasse), wobei *a* und *b* Mittelwerte darstellen: PEG/PPG-18/4 Copolymer (1000), PEG/PPG-17/6 Copolymer (1100), PEG/PPG-35/9 Copolymer (2100) und PEG/PPG-23/50 Copolymer (3900).

Erfindungsgemäß bevorzugte Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{x'}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ , in der *x* und *x'* für Mittelwerte von 2 bis 130 und *z* für Mittelwerte von 15 bis 67 stehen, und werden mit dem internationalen Freinamen *Poloxamer* bezeichnet, der auch im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* verwendet wird. Jedes Poloxamer ist durch eine dreistellige Nummer gekennzeichnet. Die ersten beiden Ziffern geben multipliziert mit 100 die durchschnittliche Molmasse des Polypropylenglykol-Anteils und die letzte Ziffer multipliziert mit 10 den Polyethylenglykol-Anteil in Gew.-% an. Dieser beträgt 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, beispielsweise 10, 20 oder 30 Gew.-%. Die Herstellung der Poloxamere erfolgt zweistufig, wobei zunächst Propylenoxid kontrolliert an Propylenglykol addiert und der erhaltene Polypropylenglykolblock durch anschließende Addition von Ethylenoxid von zwei Polyethylenglykol-Blöcken eingefaßt wird. Besonders bevorzugte Blockcopolymere sind beispielsweise folgende flüssige Poloxamer-Typen (*x*, *y*, *x'*; Molmasse; z.T. Schmelzpunkt): Poloxamer 101 (2, 16, 2; 1100; -32), Poloxamer 122 (5, 21, 5; 1630; -26), Poloxamer 123 (7, 21, 7; 1900; -1), Poloxamer 105 (11, 16, 11; 1850; 7), Poloxamer 181 (3, 30, 3; 2000; -29), Poloxamer 124 (11, 21, 11; 2200; 16), Poloxamer 182 (8, 30, 8; 2500; -4), Poloxamer 183 (10, 30, 10; 2650; 10), Poloxamer 212 (8, 35, 8; 2750; -7), Poloxamer 231 (6, 39, 6; 2750; -37), Poloxamer 184 (13, 30, 13;

2900; 16), Poloxamer 185 (19, 30, 19; 3400), Poloxamer 282 (10, 47, 10; 3650; 7), Poloxamer 331 (7, 54, 7; 3800; -23), Poloxamer 234 (22, 39, 22; 4200; 18), Poloxamer 401 (6, 67, 6; 4400; 5), Poloxamer 284 (21, 47, 21; 4600) und Poloxamer 402 (13, 67, 13; 5000; 20). Kommerziell sind die Poloxamere unter den Handelsnamen Pluronic® und Synperonic® PE erhältlich, den ein Buchstabe aus der Gruppe L, P und F sowie eine zwei- oder dreistellige Zahl nachgestellt ist. Dabei ist die letzte Ziffer mit der letzten Ziffer der Poloxamer-Nomenklatur identisch und ergeben die davorstehenden ein- oder zweistelligen Zahlen multipliziert mit 300 die ungefähre Molmasse des Polypropylenglykol-Anteils bzw. mit 3 multipliziert in etwa die aus den ersten beiden Ziffern der Poloxamernomenklatur-Nummer gebildeten Zahl, d.h. entsprechen 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10 und 12 in dieser Reihenfolge den zweistelligen Zahlen 10, 12, 18, 21, 23, 28, 33 und 40 am Anfang der Nummer gemäß der Poloxamer-Nomenklatur. Die Buchstaben unterscheiden flüssige (L), pastöse (P) und feste (F) Poloxamere. So ist beispielsweise das Poloxamer 101 als Pluronic® L 31 und Synperonic® PE L 31 erhältlich.

Eine weitere Klasse geeigneter Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel  $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y\text{H}$ . Hier wird ein Polyethylenglykol-Block von zwei Polypropylenglykol-Blöcken eingeraht, während bei den Poloxameren ein Polypropylenglykol-Block von zwei Polyethylenglykol-Blöcken eingefasst wird. Die Herstellung erfolgt wiederum zweistufig, wobei zunächst Ethylenoxid kontrolliert an Ethylenglykol addiert und der erhaltene Polyethylenglykol-Block durch anschließende Addition von Propylenoxid von zwei Polypropylenglykol-Blöcken eingefasst wird. Kommerziell erhältlich sind diese Blockcopolymere wie die Poloxamere unter dem Handelsnamen Pluronic® (BASF), dem jeweils ein alphanumerischer Code aus drei Ziffern und dem zwischen die zweite und dritte Ziffer geschobenen Buchstaben R folgt. Die Bedeutung der Ziffern ist mit der Bedeutung im Rahmen der Poloxamer-Nomenklatur identisch. Der eingeschobene Buchstabe R (für engl. reverse) deutet auf die im Vergleich zu den Poloxameren invertierte Struktur hin. Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind die folgenden Pluronic®-Typen (Molmasse; Schmelzpunkt): Pluronic® 10R5 (1950; 15), Pluronic® 12R3 (1800; -20), Pluronic® 17R1 (1900; -27),

Pluronic® 17R2 (2150; -25), Pluronic® 17R4 (2650; 18), Pluronic® 25R1 (2700; -5), Pluronic® 25R2 (3100; -5), Pluronic® 31R1 (3250; -25) und Pluronic® 31R2 (3300; 9).

Polyalkylenglykole werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 7 bis 10 Gew.-%, eingesetzt.

Nichtwäßrige(r) Träger wird/werden bevorzugt in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, eingesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform werden mindestens zwei nichtwäßrige Träger eingesetzt, insbesondere mindestens ein Lösungsmittel und mindestens ein Polyalkylenglykol, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel(n) zu Polyalkylenglykol(en) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 5 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt von 3 : 1 bis 1 : 2 und äußerst bevorzugt von 2 : 1 bis 1 : 1.

Zur Verbesserung der Reinigungswirkung im Spülvorgang, insbesondere bei schwer zu entfernenden Rückständen, können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen Enzyme enthalten. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet er-



wiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Weiter bevorzugt sind die Enzyme für den Einsatz unter den Bedingungen des manuellen Spülens optimiert, beispielsweise was die Temperatur des Spülvorgangs betrifft. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik mehrphasigen Reinigungsmittel-Zubereitungen zugesetzt, in erster Linie Reinigungsmittel-Zubereitungen wie Maschinen-Geschirrspülmitteln, die für den Hauptspülgang einer Geschirrspülmaschine bestimmt sind. Nachteil war dabei, daß immer wieder Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen wäßrigen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme auch beim manuellen Spülvorgang zu verwenden und damit die reinigende Wirkung von Enzymen auch zur Beseitigung von Verschmutzungen des Spülguts beim manuellen Geschirrspülen zu nutzen. Die enzymhaltige Komponente einer spülaktiven Zubereitung kann in einer von den anderen Komponenten oder von anderen, für die Enzymwirkung schädlichen Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en) getrennten Form von einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material umfaßt werden, wodurch die Enzymaktivität auch bei längerer Lagerung erhalten bleibt.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produkt-anmutung in Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der spülaktiven Zubereitungen und gegen Licht haben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Geschirrspülmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (gutes Spülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxy-ethylisobutytrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyl-oxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Geschirrspülmittel-Portion.

Die Duftstoffe können direkt in die spülaktiven Zubereitungen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen,

die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft beim Spülen sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden. Da solche Komplexe nicht in den Geschirrspülmitteln löslich sind, ist ihre separate Unterbringung in einer spülaktiven Zubereitung oder sogar getrennt von den spülaktiven Zubereitungen im Rahmen einer getrennten Umfassung mit einem wasserlöslichen Polymer-Material erfindungsgemäß möglich.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (spülaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einer Geschirrspülmittel-Teilportion enthalten sind, deren Inhaltsstoffe nicht in unerwünschter Weise mit diesen Komponenten unter Zersetzung oder Abbau reagieren.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Geschirrspülmittel-Portionen auch Polymere enthalten, beispielsweise Polymere, die auf harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fettabwaschbarkeit von diesen Flächen positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken (sog. Soil Repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere denkbare Komponenten der spülaktiven Zubereitungen in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen können in einer bevorzugten Ausführungsform antibakteriell oder bakteriostatisch wirkende Mittel sein. Als solche kommen beispielsweise einzeln oder in geeigneter Kombination in Frage: Triclosan (2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether), Chloramin-T (Toluolsulfonsäurechloramid-Natriumsalz), Germall® 115 (Imidazolidinylharnstoff), Natriumformiat, 2-Phenoxyethanol, 1-Phenoxy-2-propanol, 2-Phenoxy-1-propanol, Benzoesäure und ihre Salze, Milchsäure und ihre Salze, Salicylsäure und ihre Salze, Sorbinsäure und ihre Salze, sowie natürliche bzw. naturidentische Pflanzenextrakte wie z. B. Extrakte aus Orangenschalen, Pineöl, Geraniol und Nerol. Bei Verwendung der vorgenannten Salze der Benzoesäure bzw. der Carbonsäuren kommen in erster Linie Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze in Betracht.

Die Geschirrspülmittel-Portionen können in weiteren bevorzugten Ausführungsformen eine oder mehrere zusätzliche Komponente(n) enthalten, die gewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus Lösungsvermittlern, UV-Stabilisatoren, Entschäumern, Strukturierungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Silberschutzmitteln und hautschonenden Zusätzen.

Vorteile hinsichtlich der Klarheit der Produkte erhält man – insbesondere bei hochtensidhaltigen Mischungen –, wenn man der Formulierung eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze, allein oder in Mischung, vorzugsweise eine Zusammensetzung aus Natriumsalzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, zusetzt. Eine derartige Zusammensetzung ist z.B. unter dem Handelsnamen *Sokalan® DSC Na* erhältlich. Als besonders günstig hat sich hierbei der Einsatz von 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-%, erwiesen.

Ebenfalls vorteilhaft wirkt sich diesbezüglich in den erfindungsgemäßen Mitteln die optionale Anwesenheit von Lösungsvermittlern – insbesondere für Parfüm und Farbstoffe – aus, beispielsweise von Alkanolaminen und/oder Alkylbenzolsulfonaten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Cumol-, To-

luol- und Xylolsulfonat, in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%.

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischen organischen Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern. Spezielle Beispiele können Benzotriazole, Triazole und deren Komplexe mit Metallen wie beispielsweise Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu sein.

Neben den bisher erwähnten Inhaltsstoffen können noch weitere, in Handgeschirrspülmitteln übliche, Inhaltstoffe, wie z.B. UV-Stabilisatoren, Entschäumer (wie z.B. Siliconöle, Paraffinöle oder Mineralöle), Strukturierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, hautschonende Zusätze o.ä., bevorzugt in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, enthalten sein.

Die spülaktiven Zubereitungen der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen lassen sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge und Stehenlassen des Gemisches bis zur Blasenfreiheit herstellen. Die Ansatz-Reihenfolge ist für die Herstellung der Geschirrspülmittel-Portion gemäß der Erfindung nicht entscheidend.

Die entsprechend erhaltenen spülaktiven Zubereitungen lassen sich dann auf aus dem Stand der Technik an sich bekannter Weise mit Umfassungen aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien) umgeben. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht beispielsweise darin, eine spülaktive Zubereitung mit einer ein Kompartiment bzw. eine Kammer bildenden Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material zu versehen. Dies kann beispielsweise ein Folien-Kissen, eine Folien-Tasche oder eine Kapsel sein. In diesem Fall ist also die Geschirrspülmittel-Portion mit allen für den Reinigungs- bzw. Spülgang erforderlichen Komponenten der spülaktiven Zubereitung in einem abgeschlossenen Kompartiment enthalten, das auf herkömmlichem Weg verklebt,

verschweißt oder in sonstiger, aus dem Stand der Technik bekannter Weise verschlossen wird.

Eine weitere, ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portion kann darin bestehen, daß wenigstens zwei spülaktive Zubereitungen von einer wenigstens zwei Kompartimente bildenden Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material umfaßt sind. Diese Ausführungsform kann beispielsweise dann vorteilhaft sein, wenn in der Geschirrspülmittel-Portion einzelne Komponenten enthalten sein sollen, die mit anderen Komponenten unverzüglich oder auch erst bei längerer Lagerung oder auch erst bei Zutritt von Feuchtigkeit o. ä. Reaktionen eingehen, die zu einer Reduktion der Wirksamkeit der spülaktiven Zubereitung(en) insgesamt oder im Zusammenhang mit der Wirksamkeit einzelner Komponenten führen. Ein typisches Beispiel können Enzyme sein, die in stark alkalischer Umgebung und insbesondere in Gegenwart von Wasser einem Aktivitätsverlust über die Zeit unterliegen. In gleicher Weise läßt sich mit dieser Ausführungsform erreichen, daß Komponenten der spülaktiven Zubereitung zugesetzt werden können, die sich nicht gleichmäßig in einem größeren Volumen des fertigen Produktes verteilen lassen oder die sich – trotz anfänglicher gleichmäßiger Verteilung – absetzen. Diese können einer für einen Spülgang dosierten Menge der spülaktiven Zubereitung zugemischt oder in einem separaten Kompartiment bzw. einer separaten Kammer bereitgestellt werden, die mit dem Kompartiment mit den restlichen Komponenten der spülaktiven Zubereitung verbunden ist.

Die Menge der spülaktiven Zubereitung(en) in einem Kompartiment bzw. einer Kammer der Geschirrspülmittel-Portion ist grundsätzlich frei wählbar. Bevorzugt enthalten das bzw. die Kompartimente bzw. die Kammern der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel-Portionen jedoch eine Menge von wenigstens 1 ml einer oder mehrerer spülaktiver Zubereitung(en), noch mehr bevorzugt eine Menge von 1 bis 10 ml einer oder mehrerer spülaktiver Zubereitung(en), ganz besonders bevorzugt eine Menge von 1 bis 5 ml einer oder mehrerer spülaktiver Zubereitung(en).

In Form von in beispielsweise in Folien-Kissen, verschweißten Folien-Taschen, Kapseln usw. abgefüllte Geschirrspülmittel-Portionen gemäß der Erfindung können dann vor einem manuellen Spülgang in die gegebenenfalls temperierte Reinigungs- bzw. Spülflotte gegeben werden. Die Umfassung aus dem/den wasserlöslichen Polymer-Material(ien) löst sich dann schnell auf und setzt die spülaktive(n) Zubereitung(en) in die Flotte frei.

Die spülaktiven Zubereitungen weisen in der mit der/den Umfassung(en) versehenen Form eine überlegene Lagerstabilität auf. Die Dosierung der spülaktiven Zubereitung in die Flotte erfolgt zuverlässig; ein Unter- oder Überdosieren wird systematisch vermieden. Im Falle eines Gehalts an empfindlichen Komponenten in der/den spülaktiven Zubereitung(en) bleibt eine Verringerung der Wirksamkeit mangels Wechselwirkung mit anderen Komponenten der spülaktiven Zubereitung aus. Beispielsweise bleibt die Wirksamkeit von Enzymen erhalten, da sie von alkalischen Komponenten der Zubereitung(en) getrennt gehalten und erst im eigentlichen Spülgang zudosiert werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

### Beispiele

Durch Zusammenrühren der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Komponenten und Abfüllen der so erhaltenen Zubereitungen in Kissen aus PVAL-Folien (Solublon® PT der Firma Synthana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co.; heißversiegelt) in einer Menge von 2 ml wurden Geschirrspülmittel-Portionen gemäß der Erfindung hergestellt.

Die Geschirrspülmittel-Portionen hatten im Temperaturbereich zwischen 5 und 40 °C eine gute Lagerstabilität. Die Spül- und Emulgiereigenschaften waren ausgezeichnet. Die Folien lösten sich in für einen manuellen Spülgang geeignetem Wasser einer Temperatur von 35 bis 45 °C in kurzer Zeit rückstandsfrei auf.



Tabelle 1

Bsp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C <sub>10/13</sub> -ABS-Monoethanol-									
aminsalz	30	30	34	34	34	34	34	-	-
C <sub>12/14</sub> -2EO-FAES-Monoiso-									
propanolaminsalz	18	18	22,5	18	18	-	-	45	45
C <sub>12/14</sub> -1,3EO-FAES-									
Natriumsalz	-	-	-	-	-	14	14	-	-
Cocoamidopropyl-									
betain	4	-	4	2	2	2	2	2	-
C <sub>12/16</sub> -Alkylpoly-									
Glucosid (z=1,4)	-	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5
Cocoamidopropyl-									
aminoxid	-	3	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>8/10</sub> -5EO-Fettalkohol-									
ethoxylat	10	10	7,5	20	12,5	15	12,5	10	10
1,2-Propylenglykol	19	19	-	-	-	-	10	19	19
Ethanol	-	-	13	-	-	7,5	-	-	-
Butoxyisopropanol	-	-	-	5	10	-	-	-	-
Polydiol 400	10	10	7	-	10	10	10	10	10
Polydiol 600	-	-	-	7,5	-	-	-	-	-
Parfüm	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Wasser	8	9	11	10	10	14	14	10,5	10

**Anmerkungen:**

Mengen in Gew.-% Aktivsubstanz

ABS = Alkylbenzolsulfonat

FAES = Fettalkoholethersulfat

Butoxyisopropanol = *Dowanol® PnB*

Polydiol 400 = PEG 400

Polydiol 600 = PEG 600

**Patentansprüche**

1. Portion eines wasserarmen Reinigungsmittels aus einer oder mehreren Umfassung(en) aus wenigstens einem wasserlöslichen Polymer-Material und wenigstens einer von dem wenigstens einen wasserlöslichen Polymer-Material teilweise oder vollständig umgebenen spülaktiven Zubereitung.
2. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, worin das wenigstens eine wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und Mischungen der genannten Materialien.
3. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das wenigstens eine wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) vorliegt in Form von Folienbeuteln oder Kapseln.
4. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das wenigstens eine wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) eine oder mehrere Komponente(n) der spülaktiven Zubereitung(en) eingearbeitet enthält.
5. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die spülaktive(n) Zubereitung(en) Wassergehalte < 15 Gew.-%, bevorzugt < 10 Gew.-%, aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der spülaktiven Zubereitung(en).
6. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en) gewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus anionischen, nicht-ionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, nicht-wässrigen Trägern, Enzymen, Farbstoffen, Duftstoffen, antibakteriellen Mitteln, Polymeren und Klarspülern.

7. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 6, worin weitere Komponenten der spülaktiven Zubereitung(en) gewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus Lösungsvermittlern, UV-Stabilisatoren, Entschäumern, Strukturierungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Silberschutzmitteln und hautschonenden Zusätzen.
8. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin eine spülaktive Zubereitung von einer ein Kompartiment bildenden Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material umfaßt ist.
9. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin wenigstens zwei spülaktive Zubereitungen von einer wenigstens zwei Kompartimente bildenden Umfassung aus einem wasserlöslichen Polymer-Material umfaßt sind.
10. Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, worin das/die Kompartiment(e) eine Menge von wenigstens 1 ml einer spülaktiven Zubereitung umfaßt/umfassen.
11. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Reinigung harter Oberflächen.
12. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur manuellen Reinigung harter Oberflächen.
13. Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Geschirrspülen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10039

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 1 112 534 A (PROCTER & GAMBLE) 17 November 1981 (1981-11-17) claims 13,5,8,10; examples ---	1-8, 10-13
X	EP 0 507 404 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 7 October 1992 (1992-10-07) page 1, line 3-5 page 1, line 40 -page 2, line 5 page 2, line 27 - line 37 claims 1,8,10; examples ---	1-7,9-13
X	US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) page 1, line 5-18; claims; examples ---	1-7,9-13
X	EP 0 160 254 A (HENKEL KGAA) 6 November 1985 (1985-11-06) page 8, line 9-23; claims 1,6-8 ---	1-8, 10-13
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2001

Date of mailing of the international search report

22/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pentek, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 00/10039

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 534 178 A (BAILLY HELEN ET AL) 9 July 1996 (1996-07-09) column 1, line 7-13 column 7, line 41 -column 8, line 67 claims 1-4; examples ----	1-8, 10-13
X	GB 2 330 362 A (MCBRIDE ROBERT LTD) 21 April 1999 (1999-04-21) claims 1,2,37,53,57; examples ----	1-8, 10-13
X	US 4 886 615 A (DEHAN LOUIS) 12 December 1989 (1989-12-12) column 5, line 53-60; claims 1,2; examples -----	1-8, 10-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 1112534 A	17-11-1981	NONE	
EP 0507404 A	07-10-1992	AU 649525 B AU 1405492 A CA 2064675 A,C DE 69210669 D DE 69210669 T ES 2087430 T FI 921421 A NZ 242178 A US 5294361 A	26-05-1994 08-10-1992 05-10-1992 20-06-1996 26-09-1996 16-07-1996 05-10-1992 25-02-1994 15-03-1994
US 4115292 A	19-09-1978	NONE	
EP 0160254 A	06-11-1985	DE 3415880 A AT 36556 T CA 1241889 A DE 3564448 D ES 542592 D ES 8607381 A JP 60235899 A US 4610799 A	31-10-1985 15-09-1988 13-09-1988 22-09-1988 01-06-1986 01-11-1986 22-11-1985 09-09-1986
US 5534178 A	09-07-1996	NONE	
GB 2330362 A	21-04-1999	NONE	
US 4886615 A	12-12-1989	US 4846992 A US 4767558 A AU 623593 B AU 1750288 A AU 624282 B AU 6819290 A BE 1004194 A BR 8802948 A CH 677675 A DE 3820631 A DK 334988 A FR 2616796 A FR 2621596 A GB 2208168 A,B GB 2239657 A,B IL 86659 A IT 1219648 B JP 1065198 A LU 87250 A MX 163858 B NL 8801547 A NZ 224926 A NZ 237517 A SE 8802236 A SE 9103452 A US 5004556 A ZA 8804057 A AT 395168 B AT 205586 A AU 590893 B AU 6073686 A	11-07-1989 30-08-1988 21-05-1992 22-12-1988 04-06-1992 07-03-1991 13-10-1992 03-01-1989 14-06-1991 19-01-1989 18-12-1988 23-12-1988 14-04-1989 08-03-1989 10-07-1991 25-05-1992 24-05-1990 10-03-1989 08-03-1989 26-06-1992 16-01-1989 29-01-1992 29-01-1992 18-12-1988 22-05-1993 02-04-1991 28-02-1990 12-10-1992 15-02-1992 23-11-1989 12-02-1987

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4886615 A		BE 905218 A	04-02-1987
		BR 8603677 A	10-03-1987
		CA 1280663 A	26-02-1991
		CH 671027 A	31-07-1989
		DE 3625268 A	05-02-1987
		DK 373386 A	06-02-1987
		EG 17940 A	30-03-1991
		ES 2000832 A	16-03-1988
		FR 2585720 A	06-02-1987
		GB 2180551 A, B	01-04-1987
		GR 862053 A	06-03-1987
		HK 2393 A	21-01-1993
		IT 1196563 B	16-11-1988
		KR 9410116 B	21-10-1994
		LU 86543 A	06-03-1987
		MX 163788 B	22-06-1992
		NL 8601997 A	02-03-1987
		NO 863144 A, B,	06-02-1987
		NZ 216985 A	27-09-1989
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10039

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 1 112 534 A (PROCTER & GAMBLE) 17. November 1981 (1981-11-17) Ansprüche 13,5,8,10; Beispiele	1-8, 10-13
X	EP 0 507 404 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) Seite 1, Zeile 3-5 Seite 1, Zeile 40 - Seite 2, Zeile 5 Seite 2, Zeile 27 - Zeile 37 Ansprüche 1,8,10; Beispiele	1-7,9-13
X	US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) Seite 1, Zeile 5-18; Ansprüche; Beispiele	1-7,9-13
X	EP 0 160 254 A (HENKEL KGAA) 6. November 1985 (1985-11-06) Seite 8, Zeile 9-23; Ansprüche 1,6-8	1-8, 10-13
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pentek, E



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10039

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 534 178 A (BAILLY HELEN ET AL) 9. Juli 1996 (1996-07-09) Spalte 1, Zeile 7-13 Spalte 7, Zeile 41 -Spalte 8, Zeile 67 Ansprüche 1-4; Beispiele ----	1-8, 10-13
X	GB 2 330 362 A (MCBRIDE ROBERT LTD) 21. April 1999 (1999-04-21) Ansprüche 1,2,37,53,57; Beispiele ----	1-8, 10-13
X	US 4 886 615 A (DEHAN LOUIS) 12. Dezember 1989 (1989-12-12) Spalte 5, Zeile 53-60; Ansprüche 1,2; Beispiele -----	1-8, 10-13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 00/10039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CA 1112534	A	17-11-1981	KEINE		
EP 0507404	A	07-10-1992	AU	649525 B	26-05-1994
			AU	1405492 A	08-10-1992
			CA	2064675 A,C	05-10-1992
			DE	69210669 D	20-06-1996
			DE	69210669 T	26-09-1996
			ES	2087430 T	16-07-1996
			FI	921421 A	05-10-1992
			NZ	242178 A	25-02-1994
			US	5294361 A	15-03-1994
US 4115292	A	19-09-1978	KEINE		
EP 0160254	A	06-11-1985	DE	3415880 A	31-10-1985
			AT	36556 T	15-09-1988
			CA	1241889 A	13-09-1988
			DE	3564448 D	22-09-1988
			ES	542592 D	01-06-1986
			ES	8607381 A	01-11-1986
			JP	60235899 A	22-11-1985
			US	4610799 A	09-09-1986
US 5534178	A	09-07-1996	KEINE		
GB 2330362	A	21-04-1999	KEINE		
US 4886615	A	12-12-1989	US	4846992 A	11-07-1989
			US	4767558 A	30-08-1988
			AU	623593 B	21-05-1992
			AU	1750288 A	22-12-1988
			AU	624282 B	04-06-1992
			AU	6819290 A	07-03-1991
			BE	1004194 A	13-10-1992
			BR	8802948 A	03-01-1989
			CH	677675 A	14-06-1991
			DE	3820631 A	19-01-1989
			DK	334988 A	18-12-1988
			FR	2616796 A	23-12-1988
			FR	2621596 A	14-04-1989
			GB	2208168 A,B	08-03-1989
			GB	2239657 A,B	10-07-1991
			IL	86659 A	25-05-1992
			IT	1219648 B	24-05-1990
			JP	1065198 A	10-03-1989
			LU	87250 A	08-03-1989
			MX	163858 B	26-06-1992
			NL	8801547 A	16-01-1989
			NZ	224926 A	29-01-1992
			NZ	237517 A	29-01-1992
			SE	8802236 A	18-12-1988
			SE	9103452 A	22-05-1993
			US	5004556 A	02-04-1991
			ZA	8804057 A	28-02-1990
			AT	395168 B	12-10-1992
			AT	205586 A	15-02-1992
			AU	590893 B	23-11-1989
			AU	6073686 A	12-02-1987

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4886615 A		BE 905218 A	04-02-1987
		BR 8603677 A	10-03-1987
		CA 1280663 A	26-02-1991
		CH 671027 A	31-07-1989
		DE 3625268 A	05-02-1987
		DK 373386 A	06-02-1987
		EG 17940 A	30-03-1991
		ES 2000832 A	16-03-1988
		FR 2585720 A	06-02-1987
		GB 2180551 A, B	01-04-1987
		GR 862053 A	06-03-1987
		HK 2393 A	21-01-1993
		IT 1196563 B	16-11-1988
		KR 9410116 B	21-10-1994
		LU 86543 A	06-03-1987
		MX 163788 B	22-06-1992
		NL 8601997 A	02-03-1987
		NO 863144 A, B,	06-02-1987
		NZ 216985 A	27-09-1989

---

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**